

PET 改性 PP 的研究进展

丛后罗^{1,2} 刘琼琼¹ 柳 峰¹ 徐冬梅¹

(1. 徐州工业职业技术学院材料工程系, 徐州 221140; 2. 苏州大学材料工程学院, 苏州 215021)

摘要 综述了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)改性聚丙烯(PP)的研究进展,主要讨论了PP和PET共混、复合时体系的相容性、微观形态和力学性能,并对今后的发展方向进行了展望。

关键词 PP PET 改性 相容性 形态 性能

聚烯烃与工程塑料共混是实现聚烯烃高性能化的重要途径之一。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)等通用工程塑料具有突出的力学性能、耐热性能,而且原料易得,价格适中,适合用于聚烯烃的共混改性^[1]。

众所周知,聚丙烯(PP)原料来源丰富,价格便宜,相对密度小,加工性能优良,屈服强度、拉伸强度及弹性模量均较高,电绝缘性良好,耐应力电裂及耐化学药品性能较佳,其制品无毒无味、光泽性好,因而被广泛应用于汽车、机械、家电、包装等领域。但PP成型收缩率大、质脆,缺口冲击强度低,特别是在低温时尤为严重,这就大大限制了PP的进一步推广和应用。因此采用工程塑料对PP改性已成为目前国内外研究的重点和热点。

笔者综述了用PET改性PP的研究进展,主要讨论了PP与PET共混、复合时体系的相容性、微观形态和性能,并对其今后的发展方向进行了展望。

1 相容性

PET属极性聚合物,溶解度参数 $[21.9(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 大,而PP属非极性聚合物,溶解度参数 $[16.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 小,因而两者属热力学不相容体系,加入少量增容剂可以改善共混体系的相容性。经常采用的增容剂有马来酸酐(MAH)类、丙烯酸(酯)类、马来酰亚胺类、硅烷偶联剂类等。这些增容剂的增容机理是共混后增容剂集中在界面处,其分子链上的基团和链段与共混体系中各相都有较强的相互作用(这种相互作用可以是物理的也可以是化学的),减小了界面张力,其结果增强了共混体系各相间的亲和性。

C. P. Papadopoulou等^[2]比较了PP-g-MAH、MAH接枝(苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SEBS-g-MAH)、MAH接枝线性低密度聚乙烯(LLDPE-g-MAH)3种增容剂对PP和PET共混的增容效果,发现SEBS-g-MAH的效果最好,但若在PP-g-MAH中再加入PP/二元乙丙橡胶(EPM)(1:4)则也能起到与SEBS-g-MAH相同的增容效果,这是由于加入PP/EPM后使增容剂进入PP的位阻增大,能集中于界面处更好地发挥作用。Tao Youji等^[3]研究了回收PET(r-PET)与PP-g-MAH和甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝PP(PP-g-GMA)的二元共混物及与PP形成的三元共混物的非等温结晶与熔融性能,经傅立叶变换红外光谱(FTIR)证实PP-g-MAH和PP-g-GMA与r-PET发生了化学反应形成了PP-g-PET,增大了界

面作用。MAH与PET的反应性比GMA好,因而PP-g-MAH比PP-g-GMA的增容效果要好,对r-PET和PP的结晶温度和熔点影响大,r-PET的加入对PP产生了异相成核效应。Pang Y X等^[4]研究了PP/PET体系在增容前后和采用不同增容剂对共混体系形态、界面和力学性能的影响。结果发现MAH衍生物的增容效果与取代基的性质有关。增容剂C-4 $[\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ 的增容效果好,分散相PET粒径小;C-3 $[\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ 的增容效果差;用叔丁基酚醛树脂代替40%的C-2A $[\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ 则能更进一步降低分散相的粒径。增容后体系的拉伸、冲击和弯曲强度都有所提高。并且发现玻璃化转变温度下热容增量 ΔC_p 的变化与体系的形态和性能变化相一致,说明 ΔC_p 可以用来定量描述增容效果,从而结束了长期无定量指标来描述增容效果的现状。另外,A. Oromiehie^[5]、许军等^[6]等也研究了不同增容剂对PP和PET的共混效果。

增容剂的增容效果不仅与其结构有关而且还与增容剂的加入量、工艺条件等有关。C. P. Papadopoulou等^[2]研究发现增容剂含量在10%~15%时增容效果较好。Tao Youji等^[3]则根据不同增容剂含量对r-PET和PP结晶和熔融性能的影响所得出的结论是,增容剂PP-g-MAH含量低于4%时几乎不起作用,而少量PP-g-GMA则影响较大,但总量都不能超过10%。郭林锋等^[7-8]对PP/PET合金的研究发现,增容剂丙烯酸接枝PP(PP-g-AA)添加量为5份时合金的强度和模量最高,断裂伸长率也较大。增容共混体系的最佳共混时间为15 min、最佳温度为285℃、最佳螺杆转速为150 r/min。另外,在120℃对PP/PET/PP-g-AA(87/10/3)增容体系进行热处理后,可消除共混物内部的热应力,促进结晶的完善,有效改善材料的拉伸性能及弯曲性能^[9]。

2 微观形态

2.1 相分离

PP和PET属热力学不相容体系,共混后发生相分离现象。若要形成以PET为分散相,PP为连续相的两相结构,则PET的加入量必须控制在40%以下,超过此极限则会发生相的反转^[10],一般用PET改性PP时PET的含量不超过30%。

PET分散形态和相界面间的作用力大小是影响和控制性能的关键。用PET改性PP时,在PP基体中PET可以颗粒、短纤维、原位微纤3种形态进行分散。

(1) 颗粒分散

将两种树脂直接二元共混或加入少量增容剂高温(一般为270~280℃)共混后PET呈颗粒分散形态。共混物中PET的粒径随其含量的增加而增大(10%PET时为5 μm,15%时不超过8 μm,而30%时则达到30 μm,且含量越大PET分散均匀性越差)^[11]。对试样冷冻断裂后的表面进行SEM观察发现,直接二元共混时相界面作用弱,出现空穴;增容后则能增强界面作用,分散相尺寸明显减小。

(2) 短纤维分散

将PET短纤维加入到PP基体中,在低于PET熔点温度(一般为180~230℃)下复合后PET呈短纤维分散形态。不加增容剂时PET纤维与PP基体之间存在空穴,作用弱;加入增容剂后纤维与基体之间的粘接作用增强^[12~14]。这种共混形式往往在共混时会出现纤维断裂现象,尤其是在纤维含量大时,并且加工时熔体粘度大,流动性差,对设备的损伤较大,但纤维自身的高强度与高模量及较大的长径比对基体PP的增强效果显著。

(3) 原位微纤分散

PET微纤是在加工过程中原位形成的,因而得到的复合材料称为原位微纤复合材料或微纤增强复合材料。

原位微纤增强复合材料目前有两种制备方法:一是将两种热塑性塑料熔体共混后进行固态拉伸,在两组分的熔点之间退火^[15~17];另一种是进行熔体共混挤出拉伸(一般为狭缝口模),淬冷固化后在两组分熔点之间的温度下成型(压制成型或注射成型)^[18~20]。熔融共混后的PET和PP在拉伸后全部取向,分散相PET形成微纤存在于基体PP之中,当在PP和PET的熔点之间的温度(PET熔点约260℃,PP熔点约165℃)下进行热处理或成型后PET微纤得以保存而形成PP/PET微纤复合材料。若成型温度高于PET的熔点则会破坏PET微纤,回复到未拉伸前的球形状态。

PET微纤由于是原位形成的,分散均匀性好,界面作用大,一般直径为几百纳米至几微米,甚至可以得到纳米纤维。随着PET含量增加,纤维数量增多,而直径先减小后增大,但最小直径基本保持不变^[16~17]。增容剂等的加入则会使纤维与基体间的作用增强,有利于微纤的形成,分散均匀性变好,使纤维变短,但加入量有一个最佳值^[20~21]。

2.2 结晶形态

PP和PET都是结晶性聚合物,由于第二组分的存在,改变了结晶组分在混合物内的化学与物理环境,因此,结晶行为不仅取决于两组分的相容性,而且与第二组分是否起到异相成核作用或两组分界面间是否具有诱导成核作用有关。

研究发现,当PP为连续相时,已结晶的极性PET颗粒对PP的异相成核作用较为明显^[2~4,10,20]。热处理可使PP/PET共混体系中PP形成的次级结晶不断完善,PP的结晶度大幅

提高;当热处理温度升高到100℃时,PP中有β晶型生成^[9]。在PET以短纤维或微纤形式共混复合时,对基体PP的结晶形态产生了较大的影响,在远离PET纤维区域PP以球晶的形式存在,而在邻近PET纤维区域PP以PET纤维为核生成横晶,形成了“shish-kebab”结构^[20,22~23]。

3 力学性能

PET对PP力学性能的改善取决于体系组成、增容作用、PET的形态和加工工艺条件等。

3.1 增容作用

沈经纬等^[19]在研究直接共混PP/PET注塑试样发现,试样的拉伸强度在PET含量低于10%时随PET含量的增加而提高,最大值比纯PP提高5%左右,PET含量超过10%时拉伸强度则下降;拉伸弹性模量随PET含量的增加而提高,但当PET含量达到15%后基本不变。Pang Y X等^[4]进一步证明PET含量较高(20%)时PP与PET直接混合后拉伸强度较纯PP低,分散相PET呈粒状,相互作用弱,存在明显的空穴,因而增强效果不明显。增容后的各项力学性能如拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均比未增容时有所增加,这是由于增容后两相间的界面作用增加,在机械力作用下有利于力的均匀分散。在双轴拉伸PP/PET薄膜中加入SEBS-g-MAH后其拉伸弹性模量是未加增容剂时的3倍^[24]。

3.2 短纤维增强

纤维增强高分子复合材料以其易加工、经济和高性能而获得广泛应用。一般纤维含量越高,强度和模量越高,但在含量较大时由于加工过程中会出现纤维断裂而影响其增强效果。

P. Santos等^[12]研究发现在PP基体中加入3%、5%、7%的r-PET纤维对PP的拉伸强度影响不大,但能有效改善冲击性能。他们指出,之所以选择比例不超过10%的r-PET纤维是防止纤维出现断裂,并提出若使用双螺杆挤出机共混或加入增容剂时则能进一步改善纤维分散的均匀性。这一点与C. Saujanya等^[13]的研究结果一致,加入增容剂MAH后形成PP-g-MAH,PET纤维与PP基体之间的粘接作用增强,但不加MAH时,PET纤维是PP的有效成核剂,PP在PET纤维表面能够形成横晶,复合材料的冲击强度和拉伸弹性模量增加得更明显。另外,PET纤维增强PP/(乙烯/辛烯)共聚物(POE)的效果也非常明显^[14]。

3.3 微纤自增强

微纤增强复合材料中由于PET微纤是在加工过程中原位形成的,克服了通常用纤维作为填料增强难以分散的缺点,表现出明显自增强效应。沈经纬等^[19]用挤出-拉伸-注塑法制得的PP/PET微纤复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别比纯PP提高了20%和70%。加入3%的PP-g-MAH增容能使性能进一步提高^[9]。K. Friedrich等^[15]采用压制成型和注射成型法分别将挤出-冷拉后的PP/PET复合物进行成型(用E/GMA作增容剂)。结果发现,注射成型后的弯曲强度和拉伸强度比纯PP提高了60%~70%;压制

成型后的力学性能要高得多,达到30%玻纤(GF)增强PP的性能,冲击强度比GF增强的稍高,是纯PP的3~4倍。压制成型比注射成型的力学性能高是由于在压制过程中的时间短,受到的剪切作用小,加工温度易于控制,使得微纤得以很好地保留;注射成型试样在皮层以微纤形式分散,在芯层则出现较多的无规PET结构。S. Fakirov等利用挤出-纺丝-压制成型得到的PP/PET纳米纤维复合材料中,PET形成的纳米纤维长径比大,分散均匀,能使PP的拉伸性能(拉伸强度和拉伸弹性模量)增加约35%。侯静章等^[21]在原位成纤的PP/PET中加入3%增容剂PP-g-AA时体系的拉伸强度比未增容时提高了约27%,弯曲强度提高了约7%,继续增加增容剂含量则不利于PET成纤,只能以颗粒状态分散,增强效果不佳。

4 研究展望

PET虽能提高PP的强度、模量、耐热性及表面硬度等,拓宽PP的应用范围,但各项性能的提高受限于PET在PP基体中分散形态及分散均匀性。随着生产的发展,废旧PET、PP日益增多,给环境带来压力,回收利用迫在眉睫。因此笔者认为PET改性PP领域研究和应用的主要发展方向为:

(1) 工程化。寻找新的增容剂或采用新的工艺方法实现对PET和(或)PP形态的控制,增加界面作用,改善结晶结构,使PET改性PP的各项力学性能和耐热性进一步提高,从而满足工程化应用的需要。

(2) 功能化。利用PET改性赋予PP新的功能,如使PET以层状结构分散于PP基体中,则可以提高PP/PET合金制备的包装制品、中空容器的阻隔性能。

(3) 环保化。研究利用r-PET来提高回收PP(r-PP)性能的方式和方法并加以应用,达到节约资源、减少污染的目的,为废旧PET和PP提供广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 李忠明,等. 高分子材料科学与工程,2003,19(2): 15-19.
- [2] Papadopoulou C P, et al. Polymer,2000,41: 2543-2555.
- [3] Tao Youji, et al. European Polymer Journal,2007,43(8): 3538-3549.
- [4] Pang Y X, et al. Polymer,2000,41: 357-365.
- [5] Oromiehie A, et al. Iran Polym J,1999, 8(3): 193-204.
- [6] 许军,等. 中国民航大学学报,2007,25(1): 55-60.
- [7] 郭林锋,等. 金山油化纤,2006,25(3): 11-13,34.
- [8] 郭林锋,等. 合成纤维,2006,25(12): 11-15.
- [9] 侯静强,等. 合成树脂及塑料,2006,23(6): 7-11.
- [10] 吴德峰,等. 塑料科技,2007,35(1): 28-31.
- [11] Neogi S, et al. Bull Mater Sci,2003,26(6): 579-583.
- [12] Santos P, et al. Journal of Materials Processing Technology,2003(1): 517-520.
- [13] Saujanya C, et al. Polymer,2001,42: 4537-4548.
- [14] Lopez-Manchado M A, et al. Polymer,2001,42: 6557-6563.
- [15] Friedrich K, et al. Composites Science and Technology,2005,65(1): 107-116.
- [16] Lin X D, et al. J Appl Polym Sci,2003,89: 1743-1752.
- [17] Lin X D, et al. J Appl Polym Sci,2004,93: 1989-2000.
- [18] Li Zhongming, et al. Macromol Rapid Commun,2004,25: 553-558.
- [19] 沈经纬,等. 复合材料学报,2004,21(4): 33-39.
- [20] Li Zhongming, et al. Polymer,2005,46: 5358-5367.
- [21] 侯静强,等. 塑料科技,2006,34(3): 24-27.
- [22] Apostolov A A, et al. Progr Colloid Polym Sci,2005,130: 159-166.
- [23] Krumova M, et al. Progr Colloid Polym Sci,2005,130: 167-173.
- [24] Lepers J C, et al. Polymer,2000,41: 1937-1946.

ADVANCE IN RESEARCH OF PP MODIFIED BY PET

Cong Houluo^{1,2}, Liu Qiongqiong¹, Liu Feng¹, Xu Dongmei¹

(1. Department of Mat & Eng, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China;

2. School of Material Engineering, Suzhou University, Suzhou 215021, China)

ABSTRACT The research development of polypropylene(PP) modified by poly(ethylene terephthalate)(PET) was reviewed. The compatibility, morphology and mechanical properties of PP/PET blends at different conditions were discussed in details. Moreover, the development trend of PET modified PP was prospected.

KEYWORDS PP, PET, modification, compatibility, morphology, property

新一代溴基阻燃剂通过鉴定

最近,由中国石油大学(华东)化学化工学院完成的“四溴双酚S双(2,3-二溴丙基)醚”项目通过了山东省科技厅组织的专家鉴定。

四溴双酚S双(2,3-二溴丙基)醚是一种新型阻燃剂,主要应用于聚丙烯等塑料中。与现在广泛使用的八溴醚相比,其具有优越的耐光、耐热和抗氧化性能,解决了八溴醚的滴落和起霜问题,是八溴醚的替代产品。

据介绍,科研人员在合成四溴双酚S双(2,3-二溴丙基)醚及其中间产物过程中解决了四溴双酚S与氯丙烯反应中因四溴双酚S羟基酸性大导致的反应速度缓慢、氯丙烯分解严重、产品纯度不高及四溴双酚S转化率低等问题,并采用高温晶化技术,解决了四溴双酚S双(2,3-二溴丙基)醚生产过程中二氯甲烷损失严重问题,有效降低了生产成本。目前他们已建成了600 t/a生产线,正在进行中试生产。

(中化)